

## **AEROSOL-LIKE HAIR DYE**

**Publication Number:** 04-202119 (JP 4202119 A) , July 22, 1992

### **Inventors:**

- ☐ HAYASHI HIDEKI
- ☐ KINO MITSUHIKO
- ☐ KATO KAZUO

### **Applicants**

- ☐ HOYU CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

**Application Number:** 02-331823 (JP 90331823) , November 29, 1990

### **International Class (IPC Edition 5):**

- ☐ A61K-007/13

### **JAPIO Class:**

- ☐ 14.4 (ORGANIC CHEMISTRY--- Medicine)

### **JAPIO Keywords:**

- ☐ R019 (AEROSOLS)

### **Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the subject hair dye, composed of a metallic compound, hematin or hematoxylin, a hydroxy compound and a stabilizer in respective specific amounts and a propellant gas, capable of dyeing gray hair under mild conditions and excellent in fastness and finish of the hair without fouling clothes, etc.

**CONSTITUTION:** An aerosol-like hair dye is obtained by mixing (A) a metallic compound, especially iron sulfate, iron chloride, aluminum chloride or copper sulfate with (B) hematin or hematoxylin, (C) a hydroxy compound, preferably pyrogallol, gallic acid and their esters and (D) a stabilizer, e.g. a reducing acid such as ascorbic acid or a volatile acid such as hydrochloric acid or sulfuric acid with a propellant in the absence of oxygen. The concentrations of the aforementioned ingredients are 0.01-20wt.% ingredient (A), 0.001-5wt.% ingredient (B), 0.001-10wt.% ingredient (C) and 0.01-5wt.% ingredient (D). The above- mentioned hair dye having the aforementioned effects is capable of providing a wide range of various color tones by changing combination of the ingredients (A) to (C), readily handleable and excellent in preservation stability. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: C, Section No. 1003, Vol. 16, No. 537, Pg. 1, November 06, 1992 )

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.  
Dialog® File Number 347 Accession Number 3837019

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平4-202119

⑬ Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月22日

A 61 K 7/13

7038-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 エアゾール状毛髪染色剤

⑯ 特 願 平2-331823

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

⑱ 発 明 者 林 秀 樹 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字檀木1-12 ホーユー株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 木 野 光 比 己 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字檀木1-12 ホーユー株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 加 藤 和 夫 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字檀木1-12 ホーユー株式会社研究所内

⑳ 出 願 人 ホーユー株式会社 愛知県名古屋市中区徳川1丁目501番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

エアゾール状毛髪染色剤

## 2. 特許請求の範囲

(a) 金属化合物 0.01~20重量%

(b) ヘマテイン又はヘマトキシリン 0.001~5重量%

(c) ヒドロキシ化合物 0.001~10重量%

(d) 安定化剤 0.01~5重量%

(e) 噴射ガス

からなることを特徴とするエアゾール状毛髪染色剤。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエアゾール状毛髪染色剤に関するもので、詳しくは、白髪を温和な条件で染めることができ、しかも、堅牢性および毛髪の仕上りに優れ、また、衣服や枕カバーを汚すことのないエアゾール状毛髪染色剤に関するものである。

(従来技術とその問題点)

ヘンナやカミツレなどを主成分とする植物性染毛剤は古代から用いられてきた染毛剤であり、人体に対して一次刺激性や感作性がないため、酸化染毛剤でアレルギー反応を起こす人にとっては有用な染毛剤である。しかしながら、植物性染毛剤は毛髪との親和力が弱いため染着性が劣り、また光や洗浄に対する堅牢性も不十分であるという欠点があった。

また、硫酸第一鉄などの金属塩とピロガロール、没食子酸などの発色剤との反応により白髪を徐々に染毛する方法も、酸化染毛剤でアレルギー反応を起こす人にとっては有用な染毛剤である。しかしながら、この場合は、毛髪表面に残存する染毛剤が衣服や枕カバーを汚すという欠点がある上、更に、毛髪表面に金属被膜を形成するため毛髪がゴワ付くという欠点もあった。

(発明の課題と解決手段)

本発明者等は上記実情に鑑み、温和な条件で簡単に白髪を徐々に染めることができ、しかも堅牢性や毛髪の仕上りに優れ、衣服や枕カバーを汚す

ことのない毛髪染色剤を得るべく種々検討を重ねた結果、天然物の抽出物であるヘマテインまたはヘマトキシリンと金属化合物との反応を利用した染色剤であり、特定の安定化剤などとともに酸素の不存在下、噴射剤と混合しエアゾール状とすることにより、染色剤の安定性が良好で、取扱いも簡単であり、しかも上述した本発明の目的を満足するものとなることを見出し本発明のエアゾール状毛髪染色剤を完成するに至った。また、従来、染色性を向上させるために、N-アルキルピロリドンや低級アルキレンカーボネートなどの有機溶剤を配合することも提案されているが、有機溶剤を使用すると起泡性が劣り染毛操作が難しくなるという問題がある。そこで、本発明者らは、有機溶剤を使用しないで、特定の安定化剤を選択することにより、良好な泡立ちを得て染毛操作も容易にでき、しかも優れた染色性を得られることを見出した。

すなわち、本発明の発明の要旨は、(a)金属化合物 0.01~20重量%(b)ヘマテイン

-3-

量%、好ましくは0.1~10重量%である。この金属化合物の含有量が余り少ない場合には、毛髪を良好に染色することができず、逆に、余り多い場合には、毛髪の仕上りを悪化させるので好ましくない。また、通常の金属染毛剤を使用した場合、パーマメントウエーブが非常にかかりにくくなるが、本発明の、特にアルミニウム塩を使用するとこのような欠点を解消することができる。

一方、本発明の染色剤の発色源となるヘマトキシリンはログウッド抽出物に含まれ、このヘマトキシリンが酸化されたものがヘマテインであるが、通常の市販品を用いることができる。ヘマテイン又はヘマトキシリンの含有量は0.001~5重量%、好ましくは0.01~3重量%であり、この含有量は余り多くても、少なくとも、エアゾール状の毛髪染色剤としては不適当である。このヘマテイン又はヘマトキシリンと金属化合物とが錯体を形成することにより発色し、毛髪ケラチンに強固に吸着するので、良好な毛髪染色を行なうことができる。

-5-

またはヘマトキシリン 0.001~5重量%  
(c)ヒドロキシ化合物 0.001~10重量%  
(d)安定化剤 0.01~5重量%(e)噴射ガスからなることを特徴とするエアゾール状毛髪染色剤に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の毛髪染色剤においては、前記a~eの各成分を含有することを必須とするものであるが、本発明で使用する金属化合物としては、例えば、硫酸鉄、塩化鉄、硝酸鉄などの鉄塩、硫酸銅、塩化銅、硝酸銅、酢酸銅などの銅塩、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛塩、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケルなどのニッケル塩、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウムなどのアルミニウム塩などが挙げられ、この中でも好ましいものとしては、鉄塩、アルミニウム塩、銅塩が挙げられ、特に好ましいものとしては、硫酸鉄、塩化鉄、塩化アルミニウム、硫酸銅が挙げられる。その含有量は0.01~20重

-4-

また、ヒドロキシ化合物としては、例えば、ピロガロール、没食子酸、没食子酸プロピルなどの没食子酸エステル、タンニン酸、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノンなどを挙げることであり、好ましくはピロガロール、没食子酸、没食子酸エステルが使用できる。その含有量は0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。

本発明で用いる安定化剤としては、還元性の酸あるいは揮発性の酸が挙げられる。還元性の酸としてはアスコルビン酸、エリソルビン酸またはその誘導体、具体的には、アスコルビン酸、アスコルビン酸高級脂肪酸エステル(例えば、ステアリン酸アスコルビル、パルミチン酸アスコルビル、ジパルミチン酸アスコルビルなど)、アスコルビン酸リン酸エステル(例えば、アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム塩など)、アスコルビン酸酢酸エステル、アスコルビン酸安息香酸エステルなどが挙げられる。また、揮発性の酸としては、塩酸、硝酸などが挙げられる。この安定化剤

-6-

の含有量は0.01~5重量%である。本発明における染色剤はこの安定化剤を用いて、保存安定性のために、pHを2~6、好ましくは3~5の範囲に調整することが必要である。クエン酸、乳酸、酢酸、酒石酸、硫酸、リン酸等の従来のpH調整剤は毛髪に塗布時に染着性を阻害する場合がある。しかしながら、本発明に用いる安定化剤である還元性あるいは揮発性を有する酸は、空気中の酸素により酸化され、あるいは空気中に揮発することにより、酸としての効果を失い、その結果、系が不安定となり、毛髪上で発色するため良好な染着効果が得られることが判明した。

本発明では上記の各成分と濃度調整のための水を含む混合物を酸素の実質的不存在下に噴射ガスとともにエアゾール状に密封状態とするが、ここで用いる噴射ガスとしては、通常のエアゾール形成用のものでよく、例えば、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロメタン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、モノクロロトリフルオロメタン、1, 1

-7-

レンベヘニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなど

(2) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなど

(3) ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル

モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、トリオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタンなど

(4) ポリオキシエチレングリセリルモノ脂肪酸エステル

モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン、モノミリスチン酸ポリオキシエチレングリセ

-9-

ージフルオロメタンなどのフロンガス、ブタン、イソブタン、プロパンなどのLPGガス、ジメチルエーテル、炭酸ガス、窒素ガス等が挙げられる。そして、この噴射ガスの含有量は1~20重量%である。もし、この混合物中に酸素が存在すると、安定化剤が失効し、ヘマテイン又はヘマトキシリンと金属化合物とが反応を起こし染色剤の安定性が不良となるので好ましくない。尚、本発明におけるエアゾールの形成は特徴的な工程はなく、公知法にしたがって、密封容器中にエアゾール混合物に充填することができる。

本発明の染色剤においては、通常、非イオン性界面活性剤又はカチオン性界面活性剤を存在させた方が染色剤の毛髪への付着性が良好となり、また、液だれもしないので好ましい。非イオン性界面活性剤の具体例としては、通常、次のものが挙げられる。

(1) ポリオキシエチレンアルキルエーテル

ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチ

-8-

リンなど

(5) ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル

テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリオキシエチレンソルビットミツロウなど

(6) 硬化ヒマシ油誘導体

ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンヒマシ油など

(7) ポリオキシエチレン脂肪酸エステル

モノオレイン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノラウリン酸ポリエチレングリコールなど

(8) 高級脂肪酸グリセリンエステル

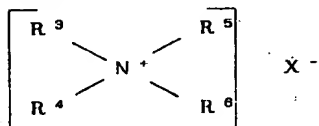
親油型モノオレイン酸グリセリン、親油型モノステアリン酸グリセリン、自己乳化型モノステアリン酸グリセリンなど

(9) ソルビタン脂肪酸エステル

-10-

モノオレイン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノラウリン酸ソルビタンなど

また、カチオン性界面活性剤としては、例えば、下記一般式



(式中、 $R^3, R^4, R^5, R^6$ の1-2個は直鎖または分枝鎖の炭素数8-20の長鎖アルキル基、または長鎖ヒドロキシアルキル基を示し、残余は炭素数1-3のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示し、 $X$ はハロゲン原子または炭素数1-2のアルキル硫酸基を示す)で表されるものであり、特に、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムサルフェート、パルミチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルト

リメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムサルフェート、シバルミチルジメチルアンモニウムクロライド、ジ-水素添加牛脂アルキルジメチルアンモニウムプロマイド、ジ-水素添加牛脂アルキルジメチルアンモニウムサルフェート、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ラウリルジエチルベンジルアンモニウムクロライド、ラウリルトリエチルベンジルアンモニウムプロミド、ジステアリルメチルヒドロキシメチルクロライド等が好ましい。これらの界面活性剤の含有量は、通常、0.1~10重量%の範囲が起泡効果が十分に発揮でき、毛髪への染色剤の付着性が良好となるので好ましい。本発明では更に必要に応じて、例えば、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールなどの高級アルコール、アクリル樹脂アルカノールアミン液、メチルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合体などの樹脂、カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース、ヒド

-11-

-12-

ロキシエチルセルロース、カチオン性セルロース、キサンタンガム、カラギーナン、アルギン酸ナトリウム、ベクチン、ファースラン、アラビアガム、ガッチガム、カラヤガム、トラガカントガム、カンテン末などの増粘剤、シリコーンオイル、スクワラン、流動パラフィン、ラノリン、ワセリンなどの油分、グリセリン、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ソルビトールなどの保湿剤、その他ポリペプチド、レシチン、ムコ多糖類などの各種配合剤を適宜含有させることができる。

#### (発明の効果)

本発明のエアゾール状毛髪染色剤を用いて染色を行なう場合には、例えば、毛髪に対してエアゾールを噴霧し20~40分程度、放置した後、シャンプーすることにより白髪を種々の色に染めることができる。金属化合物、ヒドロキシ化合物及びヘマテイン又はヘマトキシリンの組合せをえることにより、広範囲の種々の色調が得られる。

本発明の染色剤はエアゾール式であるため取扱いが簡単であり、また、酸素を遮断して染色混合物を保持しているので保存安定性に優れている。そして、染色した場合の毛髪の堅牢性及び毛髪の仕上りが良好である上、衣服やまくらカバーなどを汚染することもないので、極めて実用上好ましいものである。

#### (実施例)

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記述に制約されるものではない。

#### 実施例1

塩化アルミニウム	1.5重量%
ヘマトキシリン	1.0 "
没食子酸	0.5 "
ステアリン酸アスコルビル	0.7 "
モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン	5.0 "
ポリビニルピロリドン	1.0 "

-13-

-112-

-14-

L P G	7.0 "
精製水	適量
	100重量%

上記組成のエアゾール状毛髪染色剤を調製し、これを白髪混りの毛束に対して噴射塗布し30分放置した後、シャンプーすると、堅牢な紫色に染色された。

## 実施例 2

硫酸銅	1.0重量%
ヘマテイン	0.3 "
タンニン酸	0.2 "
硝酸	0.5 "
ポリオキシエチレンベヘニルエーテル	4.0 "
ポリオキシエチレンドデシルエーテル	2.0 "
ジメチルエーテル	4.0 "
精製水	適量
	100重量%

-15-

上記組成のエアゾール状毛髪染色剤を調製し、これを白髪混りの毛束に対して噴射塗布し20分放置した後、シャンプーすると、堅牢な黒色に染色された。

## 比較実験

実施例3のアスコルビン酸を表の安定化剤に変えて、保存安定性および染着性のテストを行ったところ、表の結果を得た。

表

	安定化剤	保存安定性	染着性
実施例3	アスコルビン酸	○	○
実施例4	エリソルビン酸	○	○
実施例5	塩酸	○	○
比較例1	クエン酸	○	△
比較例2	乳酸	○	△
比較例3	リン酸	○	△
比較例4	なし	×	×

注1) 保存安定性の評価

40℃、1ヶ月の加速試験を行い、その外観を

-17-

上記組成のエアゾール状毛髪染色剤を調製し、これを白髪混りの毛束に対して噴射塗布し30分～40分放置した後、シャンプーすると、堅牢な青色に染色された。

## 実施例 3

硫酸第一鉄	0.5重量%
ヘマテイン	0.2 "
ピロガロール	0.1 "
アスコルビン酸	0.5 "
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	2.0 "
ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド	0.2 "
セタノール	1.0 "
ポリシロキサン樹脂	1.5 "
ジクロロフルオロメタン	9.0 "
精製水	適量
	100重量%

-16-

下記基準で評価した。

○…良好。 △…やや着色が見られる。

×…黒く変色している。

## 注2) 染着性の評価

実施例3と同様に染毛操作を行い、下記基準で評価した。

○…黒色に染着した。 △…灰色に染着した。

×…ほとんど染まらない。

特許出願人 ホーユー株式会社